

POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP7292234
Publication date: 1995-11-07
Inventor: KIDO NOBUAKI; MATSUMURA SHUNICHI
Applicant: TEIJIN LTD
Classification:
- international: C08G63/64; C08G63/688; C08L67/00; C08L69/00;
C08G63/00; C08L67/00; C08L69/00; (IPC1-7):
C08G63/64; C08G63/688; C08L69/00; C08L67/00;
C08L69/00; C08L71/02
- european:
Application number: JP19940089499 19940427
Priority number(s): JP19940089499 19940427

Report a data error here

Abstract of JP7292234

PURPOSE: To obtain a polycarbonate resin compsn. with permanent antistatic properties, high clarity, etc., by compounding a specific polyester, a specific polyalkylene glycol, and a polycarbonate each in a specified amt. **CONSTITUTION:** This polycarbonate resin compsn. comprises 45-93wt.% polycarbonate, 2-15wt.% polyalkylene glycol with a number average mol.wt. of 5,000 or higher, and 5-40wt.% polyester which has sulfonate-substd. arom. residues of the formula (wherein M<+> is a metal ion, a tetraalkylphosphonium ion, or a tetraalkylammonium ion; and Ar is an optionally substd. 6-12C arom. group) as the essential units and a molar ratio of polyester repeating units contg. the arom. residues to other polycarbonate or polyester repeating units of (10/90)-(50/50).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292234

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P R			
67/00	L P E			
// C 0 8 G 63/64	N Q B			
63/688	N N K			
(C 0 8 L 69/00				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-89499	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月27日	(72) 発明者	城戸 伸明 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(72) 発明者	松村 俊一 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 水洗によっても制電効果の低下することのない、永久帯電防止効果を有するポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【構成】 特定のスルホン酸塩基で核置換された芳香族残基を必須成分とし、該成分を含む特定のポリエステル繰り返し単位と、他のポリカーボネート又はポリエステル繰り返し単位とのモル比が10/90～50/50である特定のポリエステル(A)5～40重量%、特定のポリアルキレングリコール(B)2～15重量%、及び特定のポリカーボネート(C)45～93重量%よりなるポリカーボネート。

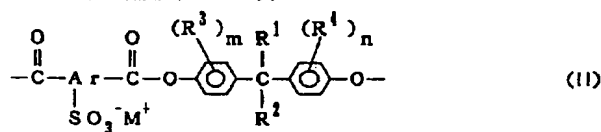
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)

【化1】

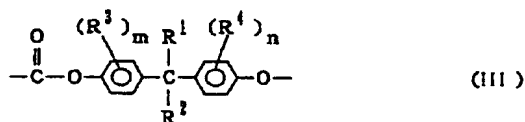


〔式(I)中、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群より選ばれるイオンを表す。Arは置換されていてもよい炭素数6～12の芳香族基である。〕で示されるスルホン酸塩基で置換された芳香族残基を必須*



〔式(II)中、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群より選ばれるイオンを表す。Arは置換されていてもよい炭素数6～12の芳香族基である。R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基であり、R¹とR²とは互いに結合していてもよい。R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基であり、m、nはそれぞれ独立に0、1又は2である。〕で表されるポリエステル繰り返し単位(A¹)、及び下記式(III)

【化3】



〔式(III)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基であり、R¹とR²とは互いに結合していてもよい。R³及びR⁴はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基であり、m、nはそれぞれ独立に0、1又は2である。〕で表されるポリカーボネート繰り返し単位(A²)から実質的になるポリエステルカーボネートであり、かつフェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度(濃度1.2g/dl)が0.05～1.0の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

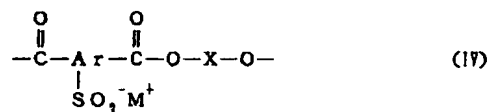
【請求項3】 ポリエステル(A)が、下記式(IV)

【化4】

*成分とし、該成分を含むポリエステル繰り返し単位(A¹)と他のポリカーボネート又はポリエステル繰り返し単位(A²)とのモル比(A¹/A²)が10/90～50/50であるポリエステル(A)5～40重量%、数平均分子量5000以上のポリアルキレングリコール(B)2～15重量%、及びポリカーボネート(C)45～93重量%よりなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

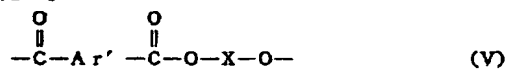
【請求項2】 ポリエステル(A)が、下記式(II)

【化2】



〔式(IV)中、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群より選ばれるイオンを表す。Arは置換されていてもよい炭素数6～12の芳香族基である。Xは分岐してもよい炭素数2～12のアルキレン基である。〕で表されるポリエステル繰り返し単位(A¹)、及び下記式(V)

【化5】

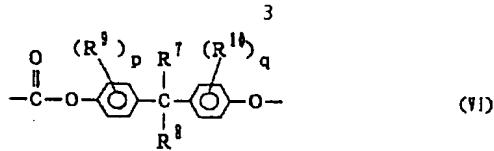


〔式(V)中、Ar'はスルホン酸塩基以外の基で置換されていてもよい炭素数6～12の芳香族基である。Xは分岐してもよい炭素数2～12のアルキレン基である。〕で表される他のポリエステル繰り返し単位(A²)より実質的になる共重合ポリエステルであり、かつフェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度(濃度1.2g/dl)が0.05～1.2の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項4】 ポリアルキレングリコール(B)が、ポリエチレングリコールから主としてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項5】 ポリカーボネート(C)が下記式(VI)

【化6】



〔式(VI)中、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基であり、 R^7 と R^8 とは互いに結合していてもよい。 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基であり、 p 、 q はそれぞれ独立に0、1又は2である。〕で表される繰り返し単位からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔産業上の利用分野〕本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、スルホン酸塩基で核置換された芳香族残基を有するポリエステル、ポリアルキレングリコール及びポリカーボネートからなり、永久帯電防止能を有するポリカーボネート樹脂組成物に関する。

〔0002〕

〔従来技術〕ポリカーボネートは耐熱性、機械特性、成形性、寸法安定性等の諸特性に優れ、電気電子用部材、医療用部材、光学用部材、その他各種成形品として使用されている。他のプラスチック同様、ポリカーボネートも電気絶縁性が高いという特徴があるが、そのために加えて帯電した静電気が散逸しにくく、製品へのほこりの付着、作業者への電撃、計器類やICチップ類の誤動作といった問題が生じている。そのため、これまでポリカーボネートを含め、各種のプラスチックに対して帯電防止グレードの研究がなされてきた。

〔0003〕プラスチックの帯電防止方法としては、内部添加型と塗布型がある。塗布型では、別行程が必要であり、製造プロセス上は、内部添加型の方が有利である。

〔0004〕内部添加型によるポリカーボネートの帯電防止方法は、アルキルスルホン酸塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩等の低分子イオン性界面活性剤をポリマー中に練り込む方法が、効果や経済性に優れるために一般的に広く知られている。中でもアルキル(アリール)スルホン酸塩を利用したものは数多く提案されており、効果の大きいものとして、例えば、特開平5-222241号には、アルカンのセカンダリー位をスルホン酸金属塩に置換したものが記載されている。また特開昭62-230835号では、スルホン酸塩のうちでもホスホニウム塩を利用したものが記載されている。

〔0005〕さらに、このようなスルホン酸塩以外の低分子量の界面活性剤、例えば、脂肪酸エステルを利用したものである。特開昭55-4141号では脂肪酸モ

ノグリセリドの使用について、特開平2-196852号ではジグリセリン脂肪酸エステルの使用について、特開平2-99559号においてはグリセリン脂肪酸マレイン酸エステルと耐熱性向上のためのリン系酸化防止剤との併用についてそれぞれ記載がある。しかし、こうした低分子量の界面活性剤を利用する方法では、帯電防止効果は高いものの、界面活性剤が表面に染み出すために、拭いたり、水洗いしたりするとかかる効果が弱まるという問題点がある。

〔0006〕そこで、上記欠点を解決し、ポリカーボネートに永久的な制電効果を付与する方法として、i) ポリマーの変成による改質ポリマーを用いる方法、ii) 制電性ポリマーをポリカーボネートに混合する方法が提案されている。

〔0007〕i) ポリマーの変成によるものとしては、特開昭63-264627号、特開昭64-14268号に、ポリカーボネートの末端にフェノールスルホン酸のホスホニウム塩を化学的に結合させ、永久的な帯電防止効果を発現させる方法が記載されている。この方法では、たしかに永久的な制電効果があるものの、分子末端を利用するためにポリマーを高重合度化すると効果が少なく、制電性の末端を増加して制電効果を高めると機械物性や耐熱性が低下するという問題がある。

〔0008〕他方、ii) 制電性のポリマーをポリカーボネートに混合することによって帯電を防止するものに関しては、例えば、特開昭62-273252号において、ポリエーテルエステルアミドを制電性ポリマーとして利用する技術が開示されている。特開平5-97984号においては、制電性ポリマーとして、幹ポリマーがポリアミド、枝ポリマーがポリアルキレンエーテルとポリエステルとのブロックポリマーからなるグラフトポリマーが表面固有抵抗を減少させる効果があるとされている。また特開平3-255161号においては、カプロラクタム、イミド環を形成しうる多価カルボン酸成分、有機ジイソシアネート及びポリエチレングリコールの重合体からなる制電性ポリマーについて、さらに特開平5-222289号においては、ポリエチレンエーテル、イソシアネート及びグリコールからなる制電性ポリマーの開示がある。しかし、こうした制電性ポリマーを混合する方法は、いずれも比較的多くの量をポリカーボネートに混合しなければ期待する制電効果が得られないため、本来ポリカーボネートの有する優れた物性を損なうことが懸念される。また制電性ポリマー自体の耐熱性が不足するために、ポリカーボネートと溶融混合した際に分解するとか、制電性のポリマーは特殊なものになるために、高価でコスト高になるという問題を有している。さらに、このポリマー混合系においては、ほとんど光の透過しない成型品しか得られないため、用途が大きく限定されるという問題点もある。

〔0009〕ところで、制電性を有するポリマーとして

は、ポリアルキレングリコールが古くから知られており、たとえば、合成繊維などへ混合して制電効果を高める方法がよく知られている。しかしながらポリカーボネートを含む一般のポリマーにポリアルキレングリコールを制電性ポリマーとして添加しても、両者の相溶性が良好すぎるためにポリアルキレングリコール成分が一様に分散してしまい、通常は制電効果が得られないことが知られている。したがって、この解決策として、ヨーロッパ特許0555197号には、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基といった反応性の基を有する変成ポリアルキレングリコールを用い、それと錯体を生成しうるアルカリ金属塩、あるいはアルカリ土類金属塩を併用することによってポリアルキレングリコールを樹脂製品へ応用するという技術内容が開示されている。しかしながらかかる方法は、ポリアミド樹脂や、ABS樹脂には好ましいものの、ポリカーボネートに対してはポリアルキレングリコールの官能基がポリカーボネートと反応してしまい、ポリカーボネートの耐熱性や物性を低下させ、好ましくないことが推察される。

【0010】さらに、制電性ポリマーとして、米国特許4006123号及び米国特許4035346号において、芳香族環をスルホン酸塩置換されたポリマー、具体的にはスルホン酸ホスホニウム塩を分子中に有するガラス転移温度が25℃以下のポリアミド、N-アルキル化ポリエーテルエステルについての記載がある。しかし、これらのポリマーをポリカーボネートに混合した場合、得られるポリカーボネート樹脂組成物の耐熱性が不足することは容易に予想され、良好な成型品が得にくいと考えられる。さらに、特開平5-222190号においては、スルホイソフタル酸構造を有するポリアミドが制電性ポリマーとして開示されている。しかし、ポリアミドとポリカーボネートとは相溶性が悪いこと、また、ポリアミドはアミン末端、カルボン酸末端を分子末端として有しており、こうした反応性の分子末端はポリカーボネートと反応して発泡を起こしやすいことが懸念され、ポリカーボネート樹脂に対する帯電防止用ポリマーとしては不十分である。

【0011】以上のように永久的な帯電防止効果、良好な物性、耐熱性、及び透明性を兼ね備えたポリカーボネート樹脂組成物を得ることは非常に困難であるのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水洗*



【0019】【式(VII) 中、M⁺ は上記式(I) 中のM⁺ と同じ。】で表されるものが好ましく例示できる。

【0020】上記式(I)、(VII)において、M⁺ は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、テトラ

*等によっても制電効果の低下することのない永久的な帯電防止効果、良好な物性、耐熱性、及び透明性を兼ね備えたポリカーボネート樹脂組成物を、工業的に有利に提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは永久的な帯電防止性能を付与したポリカーボネート樹脂を得るべく鋭意研究した結果、ポリカーボネートに、核スルホン化された芳香族基を含む特定のポリエステル及びポリアルキレングリコールを配合した組成物が、ポリカーボネートの持つ透明性、諸物性を損なうことなく、水洗後も安定な制電効果を示すことを見だし、本発明に到達したものである。

【0014】すなわち、本発明は、下記式(I)

【0015】

【化7】



【0016】【式(I) 中、M⁺ は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群より選ばれるイオンを表す。Arは置換されていてもよい炭素数6〜12の芳香族基である。】で示されるスルホン酸塩基で置換された芳香族残基を必須成分とし、該成分を含むポリエステル繰り返し単位(A¹)と他のポリカーボネート又はポリエステル繰り返し単位(A²)との割合(A¹/A²)がモル比で10/90〜50/50であるポリエステル

(A) 5〜40重量%、数平均分子量5000以上のポリアルキレングリコール(B) 2〜15重量%及びポリカーボネート(C) 45〜93重量%よりなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物である。

【0017】本発明の樹脂組成物を構成するポリエステル(A)は、上記式(I)で表される芳香族残基を必須成分として含んでいることが必要である。式(I)において、Arはスルホン酸塩基(—SO₃⁻M⁺)で置換された炭素数6〜12の芳香族基であり、アルキル基、フェニル基、ハロゲン、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。かかる芳香族残基としては、下記式(VI)

【0018】

【化8】



アルキルアンモニウムイオンの中から選ばれるイオンを表す。M⁺の具体的な例としてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、テトラブチルホスホニ

ウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン等である。かかるイオンの中で金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましい。ここで2価のイオンの場合はかかるスルホン酸塩基中のスルホン酸基($-\text{SO}_3^-$)2モルに対し、 M^+ イオン1モルが対応するものとする。

【0021】本発明において用いられるポリエステル

(A)は、上記の必須成分を含むポリエステル繰り返し単位 A^1 と他のポリカーボネート又はポリエステル繰り返し単位 A^2 とからなる。ここで A^1 とは、上記式

(I)で表される構造を分子内に有する5-ナトリウムスルホーイソフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体と、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如き芳香族ジオール、エチレングリコールの如きアルキレングリコール、あるいはポリエチレングリコールの如きポリアルキレングリコールから熔融重合等により得られるもの、または上記式(I)で表される構造を分子内に有する2-ナトリウムスルホー

ハイドロキノンの如き芳香族ジオールと、テレフタル酸、イソフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸から熔融重合等により得られるものである。

【0022】また A^2 とは、無置換のテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体と、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如き芳香族ジオール、エチレングリコールの如きアルキレングリコール、あるいはポリエチレングリコールの如きポリアルキレングリコールより得られるポリエステル、ハイドロキノンの如き芳香族ジオールと、テレフタル酸、イソフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸より得られ*

るポリエステルのような、対応する繰り返し単位 A^1 中のスルホン酸塩基が置換されていないポリエステル繰り返し単位、あるいはポリカーボネート繰り返し単位、さらには一部アミド結合を有する変成されたポリエチレンテレフタレート繰り返し単位等を挙げることができる。

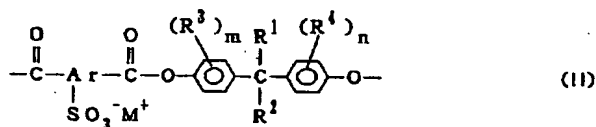
【0023】上記ポリエステル(A)は、スルホン酸塩の種類にもよるが、フェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度(濃度1.2g/dl)が0.05~1.2の範囲にある重合度のものが好ましく、0.07~1.0の範囲内にあるものがより好ましい。

【0024】上記ポリエステル(A)は、上記式(I)で示されるスルホン酸塩基で置換された芳香族残基を必須成分として含むポリエステル繰り返し単位(A^1)と他のポリカーボネート又はポリエステル繰り返し単位(A^2)よりなり、その割合(A^1/A^2)がモル比で10/90~50/50である。 A^1/A^2 が10/90より小さい場合には、かかるポリエステルの添加効果が小さく、本発明のポリカーボネート樹脂組成物に均一に分散してしまい制電効果が十分でない。また50/50より大きい場合には、熔融時の粘性が高くなりすぎるため、重合度の高いポリエステルが得にくくなる。 A^1/A^2 は好ましくは15/85~40/60である。

【0025】前期ポリエステル(A)は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0026】上記2つの繰り返し単位 A^1 、 A^2 からなるポリエステル(A)は、下記式(II)

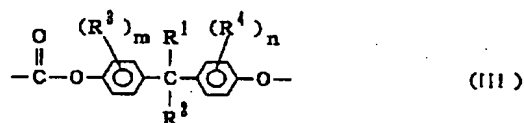
【0027】
【化9】



【0028】[式(II)中、 M^+ は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群より選ばれるイオンを表す。 Ar は置換されていてもよい炭素数6~12の芳香族基である。 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数5~6のシクロアルキル基であり、 R^1 と R^2 とは互いに結合していてもよい。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基であり、 m 、 n はそれぞれ独立に0、1又は2である。]で表されるポリエステル繰り返し単位 A^1 、及び下記式(III)

【0029】

【化10】

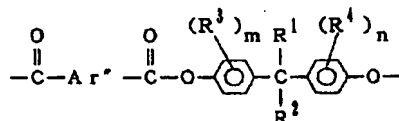


【0030】[式(III)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数5~6のシクロアルキル基であり、 R^3 と R^4 とは互いに結合していてもよい。 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基であり、 m 、 n はそれぞれ独立に0、1又は2である。]で表されるポリカーボネート繰り返し単位 A^2 とから実質的になるポリエステル、すなわちポリエステルカーボネートを好ましく例示することができる。

【0031】上記式(II)、(III)で表される繰り返し単

位 A^1 、 A^1 において、 M^1 は金属イオン、特にナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンが好ましく、 R^1 、 R^2 はメチル基、エチル基等の炭素数1~3のアルキル基が好ましく、 m 、 n はともに0であることが好ましい。

【0032】なお、該ポリエステルにおいては、その性質を本質的に変えない範囲（例えば全体の20モル%以下）



(VII)

【0034】〔式(VII)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 、 n は上記式(III)中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m 、 n と同じ。 Ar^1 はスルホン酸塩基以外で置換されていてもよい炭素数6~12の芳香族基である。〕上記式(VII)において、 R^1 、 R^2 はメチル基、エチル基等の炭素数1~3のアルキル基が好ましく、 m 、 n はともに0であることが好ましい。 Ar^1 はフェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

【0035】該ポリエステルカーボネートは、スルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル、ジアリールカーボネート及びビスフェノール類をエステル交換触媒の存在下、250℃から320℃で加熱熔融することにより製造される。それらはスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルとジアリールカーボネートの割合がモル比で10/90~50/50の範囲で使用される。

【0036】得られるポリエステルカーボネートの重合度は、スルホン酸塩の種類にもよるが、フェノール/テトラクロロエタン（重量比60/40）の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度（濃度1.2g/dl）が0.05~1.0の範囲内にあることが好ましい。還元粘度が0.05に満たない場合には、本発明のポリカーボネート樹脂組成物が元来のポリカーボネートに比べて、使用時に材料物性の低下が大きくなることがある。また永久的な制電効果が十分でなく、さらに取り扱い性の悪化を招くことがあり好ましくない。反対に1.0を超える場合には、熔融時の粘度が高くなりすぎ、取り扱いにくくなり好ましくない。より好ましい還元粘度は0.06~0.9、特に好ましくは0.07~0.8である。

【0037】スルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルとしては、4-ナトリウムスルホーイソフタル酸ジフェニル、5-ナトリウムスルホーイソフタル酸ジフェニル、4-カリウムスルホーイソフタル酸ジフェニル、5-カリウムスルホーイソフタル酸ジフェニル、2-ナトリウムスルホーテレフタル酸ジフェニル、2-カリウムスルホーテレフタル酸ジフェニル、4-スルホーイソフタル酸フェニル亜鉛塩、5-スルホーイソフタル酸ジフェニル亜鉛塩、2-スルホーテ

*下、好ましくは、10モル%以下）で、上記式(II)及び(III)以外の繰返し単位を含んでもよい。その場合の例として、スルホン酸塩を含まない下記式(VIII)で示される繰返し単位が挙げられる。

【0033】

【化11】

レフタル酸ジフェニル亜鉛塩、4-スルホーイソフタル酸ジフェニルテトラアルキルホスホニウム塩、5-スルホーイソフタル酸ジフェニルテトラアルキルホスホニウム塩、4-スルホーイソフタル酸ジフェニルテトラアルキルアンモニウム塩、5-スルホーイソフタル酸ジフェニルテトラアルキルアンモニウム塩、2-スルホーテレフタル酸ジフェニルテトラアルキルホスホニウム塩、2-スルホーテレフタル酸ジフェニルテトラアルキルアンモニウム塩、4-ナトリウムスルホー2、6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、4-ナトリウムスルホー2、7-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、4-カリウムスルホー2、6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、4-スルホー2、6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル亜鉛塩といったジアリールエステルスルホン酸塩を使用することができる。この中で、4-ナトリウムスルホーイソフタル酸ジフェニル、5-ナトリウムスルホーイソフタル酸ジフェニル、4-カリウムスルホーイソフタル酸ジフェニルが好ましい。これらは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0038】またジアリールカーボネートとしては、ジフェニルカーボネート、ビス(2-メチルフェニル)カーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(2-メトキシフェニル)カーボネート、ビス(4-メトキシフェニル)カーボネート等を例示できるが、これらの内でも特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0039】ビスフェノール類の例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、といったビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンといったビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン類、並びに核アルキル化および核ハロゲン化されているそれらの化合物が挙げられる。これらの内、最も一般的に用いられる代表的なものは、2,2-ビス(4-ヒドロキシ

フェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと略す。)である。また、上記ビスフェノール類の混合物を用いてもよい。

【0040】これらの化合物を加熱溶融する温度としては、初期反応として、200℃から250℃で数十分から十数時間反応を行った後、反応物を高分子量化する重合反応を250℃から320℃で行う。反応温度は270℃から300℃がさらに好ましい。250℃より温度が低いと反応が進まず、320℃より温度が高いと、分解などの副反応が起こり易くなるためである。この重合

反応の反応時間は反応温度や触媒量にもよるが、通常は数十分から数十時間程度である。

【0041】上記の反応を行う際に使用するエステル交換触媒としては、通常のエステル交換反応に使用できるものなら特に制限はない。例えば、三酸化アンチモンといったアンチモン化合物、酢酸第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテートといった錫化合物、テトラブチルチタネートといったチタン化合物、酢酸亜鉛のような亜鉛化合物、酢酸カルシウムといったカルシウム化合物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ

金属塩、及び3級アミン類等を例示することができる。

【0042】上記触媒の使用量としては、通常のエステル交換反応における使用量でよく、概ね、ビスフェノール類1モルに対し、0.01モル%から0.5モル%が好ましく、0.03モル%から0.3モル%がさらに好ましい。

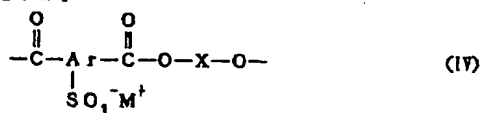
【0043】また、反応時には酸化防止剤等の各種添加剤を併用する事も好ましい。

【0044】本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成するポリエステル(A)としては、下記に示す共重合

ポリエステルも好ましく用いることができる。すなわち、下記式(IV)

【0045】

【化12】

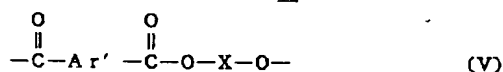


【0046】【式(IV)中、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群より選ばれるイオンを表す。Arは置換されていてもよい炭素数6~12の芳香族基である。Xは分岐してもよい炭素数2~12のアルキレン基である。】で表されるポリエステル繰り返し単位

A¹、及び下記式(V)

【0047】

【化13】



【0048】【式(V)中、Ar'はスルホン酸塩基以外の基で置換されていてもよい炭素数6~12の芳香族基である。Xは分岐してもよい炭素数2~12のアルキレン基である。】で表される他のポリエステル繰り返し単位A²より実質的に共重合ポリエステルを挙げることができる。

【0049】上記式(IV)、(V)で表される繰り返し単位A¹、A²において、M⁺は金属イオン、特にナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオンが好ましい。Ar'はスルホン酸塩基以外のメチル基、エチル基等のアルキル基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい炭素数6~12の芳香族基であり、フェニレン基が好ましい。Xはエチレン基、テトラメチレン基等の炭素数2~8のアルキレン基が好ましい。また、該アルキレン基はエーテル結合、チオエーテル結合を含んでいてもよい。

【0050】また上記共重合ポリエステルの重合度は、スルホン酸塩の種類にもよるが、フェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中35℃で測定した還元粘度(濃度1.2g/dl)が0.05~1.2の範囲内にあることが好ましい。0.05に満たない場合には、使用時の材料物性の低下、永久的な制電効果の低下、取り扱い性の悪化を招き、1.2を超える場合には、溶融時の粘度が高くなりすぎ、取り扱いにくくなり好ましくない。より好ましい還元粘度は0.06~0.9、さらに好ましくは0.07~0.8である。

【0051】上記共重合ポリエステルは、従来公知のエステル交換反応、あるいは直接エステル化による重合反応により製造することができる。すなわち、スルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体と、無置換の芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体を、アルキレングリコールと共に触媒の存在下、220℃から300℃で加熱溶融する方法により得ることができる。それらはスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体と無置換の芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体の割合がモル比で10/90~50/50の範囲で使用される。

【0052】スルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体としては、4-ナトリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、5-ナトリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、4-カリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、5-カリウムスルホーイソフタル酸ジメチル、2-ナトリウムスルホーテレフタル酸ジメチル、4-ナトリウムスルホーイソフタル酸、5-ナトリウムスルホーイソフタル酸、4-カリウムスルホーイ

ソフタル酸、5-ナトリウムスルホーイソフタル酸、2-ナトリウムスルホーテレフタル酸等を挙げることができる。この中で、5-ナトリウムスルホーイソフタル酸、5-カリウムスルホーイソフタル酸が好ましく例示できる。これらは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0053】さらに、無置換の芳香族ジカルボン酸ないしそのエステル誘導体としては、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、2、6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、テレフタル酸、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、2、7-ナフタレンジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、及び芳香環をアルキル置換、ハロゲン置換されたそれらのジカルボン酸等を例示することができる。これらのうちで、テレフタル酸、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。これらは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0054】アルキレングリコールとしては炭素数2～12のものを使用することが好ましく、炭素数2～8のものがさらに好ましい。具体的には、エチレングリコール、テトラメチレングリコール等を例示することができる。かかるアルキレングリコールはエーテル結合、チオエーテル結合を含んでいてもよい。また、それらの化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0055】上記の化合物を加熱溶融する際の条件としては、加熱温度は200℃～300℃、好ましくは220℃～260℃であり、反応時間は数十分～数時間程度である。

【0056】また、その際用いる好ましい触媒の種類、使用量については、エステル交換反応の場合、上記ポリエステルカーボネートの製造で用いたものと同様のエステル交換触媒、及びその使用量を適用できる。

【0057】本発明のポリカーボネート樹脂組成物の一成分であるポリエステル(A)の構造はNMR、IR、元素分析等の一般的な分析手法により確認できる。かかるポリエステル(A)中のスルホン酸塩基に由来するイオウ原子の含有量については、ドーマン法、ICP発光分析等により知ることできる。

【0058】本発明によれば、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成するポリアルキレングリコール(B)は、数平均分子量5000以上のものを用いる必要がある。分子量が5000に満たない場合には、十分な制電効果が得られないからである。好ましい数平均分子量は10000以上である。該数平均分子量については、実質的に線状の重合体であれば特に上限はなく、大きい方がより好ましいが、実用性の点からはその上限は50000程度である。

【0059】上記のポリアルキレングリコール(B)としてはポリエチレングリコールから主としてなるポリアルキレングリコールが好ましい。他の成分としては、ポ

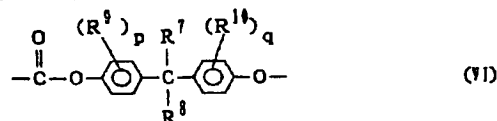
リプロビレングリコール等を添加しても差し支えない。

【0060】本発明に用いられるポリカーボネート(C)としては、ビスフェノール類と、炭酸あるいはそれらの誘導体とから得られるものである。ここでビスフェノール類と炭酸あるいはそれらの誘導体とは、これらのエステル、塩、ハロゲン化物をさす。

【0061】本発明に用いられるポリカーボネート(C)としては、下記式(VI)

【0062】

【化14】



【0063】〔式(VI)中、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基であり、R⁷とR⁸とは互いに結合していてもよい。R³及びR¹⁰はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基であり、p、qはそれぞれ独立に0、1又は2である。〕で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートが好ましい。

【0064】式(VI)中、R⁷、R⁸は独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～6のシクロアルキル基であり、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ペンチル、シクロヘキシル等を例示できる。またR⁷とR⁸は結合していてもよく、その場合にはシクロアルカン環を構成する。

【0065】次にR³及びR¹⁰はそれぞれ独立に、炭素1～5のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基を表し、たとえばメチル、エチル、プロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ペンチル、フェニル、クロロ、プロモ等を例示できる。またp、qはそれぞれ独立に0、1または2である。

【0066】上記式(VI)で示されるポリカーボネート(C)は上述の繰り返し単位を2種類以上含有する共重合ポリマー、もしくはブレンドポリマーでもよい。上記式(VI)の繰り返し単位を有するポリカーボネートとしては、R⁷、R⁸がメチル基であり、R³、R¹⁰が水素原子であり、p、qがともに0であるビスフェノールA型ポリカーボネートが特に好ましく例示できる。

【0067】また、炭酸又はこの誘導体に加えて少量の他の芳香族あるいは脂肪族ジカルボン酸、あるいはその誘導体を共重合成分として用いてもよい。

【0068】本発明に用いられるポリカーボネートは、界面重合法、溶融重合法、溶液重合法等の任意の方法で合成される。

【0069】また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を得るためには、粘度平均分子量15000～400

00のポリカーボネートを用いるのが好ましい。

【0070】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、実質的に上記のポリエステル(A)5~40重量%、ポリアルキレングリコール(B)2~15重量%、及びポリカーボネート(C)45~93重量%の三成分からなる。かかるポリエステル(A)が5重量%より少ないと、該樹脂組成物の制電防止効果が十分得られない。また、40重量%より多くなるとポリカーボネート自体の物性が低下し好ましくない。好適な範囲は、本発明の樹脂組成物の用途により異なる。透明性をより要求される場合は、好ましくは、ポリエステル(A)10~40重量%、ポリアルキレングリコール(B)2~12重量%、及びポリカーボネート(C)48~88重量%の範囲である。また帯電防止性をより要求される場合は、好ましくは、ポリエステル(A)15~35重量%、ポリアルキレングリコール(B)5~15重量%、及びポリカーボネート(C)50~80重量%の範囲である。さらに耐熱性をより要求される場合は、好ましくは、ポリエステル(A)5~35重量%、ポリアルキレングリコール(B)2~12重量%、及びポリカーボネート(C)53~93重量%の範囲である。

【0071】本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、前記のポリエステル(A)、ポリアルキレングリコール(B)、ポリカーボネート(C)、さらに必要に応じて用いられる各種の添加剤を、通常用いられている方法により熔融混練することにより容易に製造することができる。中でも2軸押し出し機を利用した熔融混練を好ましく実施できる。また、混練する順序には特に制限はなく、ポリアルキレングリコール成分(B)とポリカーボネート成分(C)をあらかじめ混練した後、ポリエステル成分(A)と混練してもよいし、成分(A)と成分(C)を混練したもの及び成分(B)と成分(C)を混練したものとをそれぞれ混合してもよい。その際の混練の温度は200℃~320℃程度が好ましく、更に好ましくは220℃~300℃である。

【0072】なお、本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウンスカー、炭酸繊維、アスベストのような繊維状強化剤、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属フレーク、金属粉末のような各種充填剤を適宜配合しても差し支えない。

【0073】なお、本発明のポリカーボネート樹脂組成物においてはさらに熱安定剤、酸化安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、難燃化剤、可塑剤などの添加剤を1種以上混入させてもよい。

【0074】

【発明の効果】本発明のポリカーボネート樹脂組成物

は、永久的な帯電防止効果を有し、かつ良好な物性及び透明性を兼ね備えている。したがってOA機器、電子部材、自動車のハウジング、医療用部材、各種容器、カバー等に有用である。

【0075】本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成するポリエステル(A)、ポリアルキレングリコール(B)およびポリカーボネート(C)は完全に均一分散することなく、制電性のポリマー相を形成することにより、帯電を永久的に防止する効果を奏するものと推定される。

【0076】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明の好ましい態様について記載するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

【0077】実施例中「部」は「重量部」を意味する。また還元粘度は、特に指定のない限りフェノール/テトラクロロエタン(重量比60/40)の混合溶媒中において濃度1.2g/dl、35℃にて測定した値である。ガラス転移温度(Tg)は、DSCにより、昇温速度10℃/分で測定した。また、成型品の透明性については、JIS Z 8730に従って、ハンターの色差式における明度指数Lにより評価した。測定は、日本電色工業(株)製Z-300Aにより、サンプル厚2mmで透過法により測定した。衝撃強度はASTM D256に従い1/8インチで、熱変形温度(HDT)はASTM D648に従い、1/4インチ、荷重18.6kg/cm²で測定した。

【0078】【参考例1】

(ポリエステルカーボネートの製造) 60.48部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジフェニル、123.30部のジフェニルカーボネート、164.16部のビスフェノールA、0.076部のジブチル錫ジアセテートを攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、60分かけて200℃まで昇温した。その後180分かけて250℃まで昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧しながら昇温し、70分後130mmHg、290℃とした。さらに、減圧しながら80分反応させて高粘度のポリエステルカーボネートを得た。かかるポリエステルカーボネートの還元粘度は0.16、Tgは127℃であり、色は薄い黄色であった。

【0079】【参考例2】

(共重合ポリエステルの製造) 59.2部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、155.2部のジメチルテレフタレート、180部のエチレングリコール、0.17部のジブチル錫ジアセテートを攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、180分間200℃でエステル交換反応を行い、メタノールを留去した。その後、120分かけて反応生成物を留去しながら280℃まで昇温した。

その時点から徐々に反応系内を減圧し、70分後40 mmHgまで減圧し、高粘度のポリエステルを得た。かかるポリエステルの還元粘度は0.39、Tgは47℃であり、色は薄い黄色であった。

【0080】[参考例3]

(共重合ポリエステルの製造) 74.0部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、145.5部のジメチルテレフタレート、250部の1,4-ブタンジオール、0.10部のテトラブチルチタネートを攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、180分間200℃でエステル交換反応を行い、メタノールを留去した。その後、80分かけて反応生成物を留去しながら240℃まで昇温した。その時点から徐々に反応系内を減圧し、70分後1.0 mmHgまで減圧し、高粘度のポリエステルを得た。かかるポリエステルの還元粘度は0.17、Tgは49℃であり、色は薄い黄色であった。

【0081】[参考例4]

(ポリエステルカーボネートの製造) 90.72部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジフェニル、107.86部のジフェニルカーボネート、164.16部のビスフェノールA、0.076部のジブチル錫ジアセテートを攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、60分かけて200℃まで昇温した。その後180分かけて250℃まで昇温した。その時点で徐々に反応系内を減圧しながら昇温し、70分後130 mmHg、290℃とした。さらに、減圧しながら80分反応させて高粘度のポリエステルカーボネートを得た。かかるポリエステルカーボネートの還元粘度は0.97、Tgは120℃であり、色は黄色であった。

【0082】[実施例1] 参考例1で製造したポリエステルカーボネート15部、ポリエチレングリコール(三洋化成株式会社製 分子量2万)10部及びポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)75部を30 mmφ同方向回転2軸エクストルーダー(池貝鉄工(株)製、PCM30)を用いて、ポリマー

温度280℃、平均滞留時間約10分の条件下で熔融混練し、これをベレット化した。次に射出成型機(名機製作所(株)製M-50B)を用いて、シリンダー温度280℃、金型温度50℃にて射出成形を行い、2 mm厚の成型品を得た。この成型品を20℃、湿度65%の条件下で24時間乾燥した後、表面固有抵抗率を超絶縁計(東亜電波工業株式会社製SM-8210)を用いて1000 Vにて測定した。さらに成型品を30℃の流水で2時間洗浄を行い、水分をふき取った後、先述の条件で乾燥し、表面固有抵抗率の測定を再び行った。機械物性と共に、結果を表1に示す。

【0083】[実施例2] 参考例1で製造したポリエステルカーボネート20部、ポリエチレングリコール(三洋化成株式会社製 分子量2万)10部及びポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)70部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表1に併記する。

【0084】[実施例3] 参考例2で製造したポリエステル20部、ポリエチレングリコール(三洋化成株式会社製 分子量2万)10部及びポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)70部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表1に併記する。

【0085】[実施例4] 参考例3で製造したポリエステル15部、ポリエチレングリコール(三洋化成株式会社製 分子量2万)10部及びポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)70部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表1に併記する。

【0086】[実施例5] 参考例4で製造したポリエステルカーボネート20部、ポリエチレングリコール(三洋化成株式会社製 分子量2万)10部及びポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)70部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表1に併記する。

【0087】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
表面固有抵抗率					
水洗前 $\log R(\Omega)$	12.5	13.5	13.7	11.6	12.4
水洗後 $\log R(\Omega)$	12.7	13.4	13.4	11.5	12.3
L 値	38	53	20	18	58
衝撃強度(kg・cm/cm)	8.8	6.8	7.9	4.5	4.3
アイソット、ノッチ付 熱変形温度(℃)	108	109	90	87	106

【0088】[比較例1]ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、ポリエチレングリコール10部及びポリカーボネート樹脂(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)88部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表2に示す。

*【表2】

【0089】[比較例2]ポリエチレングリコール(三洋化成株式会社製 分子量2万)10部及びポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)90部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表2に併記する。

【0090】[比較例3]参考例1で製造したポリエステルカーボネート20部、ポリカーボネート(帝人化成(株)製「バンライト」L1250)80部を実施例1と同様にして熔融混練し、成型品の評価を行った。結果を表2に併記する。

【0091】

*

比較例	1	2	3
表面固有抵抗率			
水洗前 $\log R(\Omega)$	12.0	>18	15.5
水洗後 $\log R(\Omega)$	15.0	>18	15.7
L 値	18	88	85
衝撃強度(kg・cm/cm)	4.9	4.4	2.0
(アイソット、ノッチ付) 熱変形温度(℃)	98	92	115

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 71:02)

THIS PAGE BLANK (USPTO)